

10/022069

7 w/atch



1/1 WPAT - ©Derwent

AN - 1990-037773 [06]

XA - C1990-016481

TI - New mono- or bis:substd.-amino-fluoro-tri:aziny- amino dyestuff cpds. - used in dyeing and printing, esp. of polyamide or cotton

DC - A23 A60 E24 F06

PA - (FARH) HOECHST AG

IN - HAHNLE R; HUSSONG K; RUSS W; SPRINGER H

NP - 4

NC - 10

PN - DE3825658 A 19900201 DW1990-06 31p *
AP: 1988DE-3825658 19880728EP-354409 A 19900214 DW1990-07 Ger
AP: 1989EP-0113740 19890725
DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI

BR8903783 A 19900320 DW1990-16

JP02073868 A 19900313 DW1990-16
AP: 1989JP-0192772 19890727

PR - 1988DE-3825658 19880728

CT - DE3628090; EP-212264; EP--40790

IC - C09B-043/16 C09B-062/00 C09B-067/36 D06P-001/38 D06P-003/10

AB - DE3825658 A

New mono- or bis-(4-(beta-(4-vinyl- or beta-sulphatoethyl-sulphonylphenyl) - ethylamino)-6-fluoro- s-triazin-2-yl-amino)-dyestuff cpds. are of formula A-(Z)_n (I); Z = a gp. of the formula (II); A = the radical of a dyestuff, pref. a water-soluble dyestuff contg. sulpho gps., esp. an azo dyestuff; n = 1 or 2; R" = H or 1-4C alkyl; R = H or sulpho; Y = vinyl or beta-sulphatoethyl. The prepn. of (I) is claimed (see below).

USE/ADVANTAGE - (I) are claimed for dyeing and printing material contg. OH and/or carbonamido gps., esp. fibre material. Used for dyeing and printing synthetic or natural polyamide fibres, e.g., wool, and cellulose, esp. cotton. They are useful in the slop padding/cold dwell process and give deep colours with a high deg. of fixing. (0/0)

MC - CPI: A08-E03 A12-S05N E21-D E25 F03-F02 F03-F03 F03-F06 F03-F06A
F03-F16A F03-F19

UP - 1990-06

UE - 1990-07; 1990-16

191040

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

RECEIVED

MAR 22 2002

TC 1700

APR 04 2002

RECEIVED

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nl gungsschrift
①1 DE 3825658 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 25 658.4
②2 Anmeldetag: 28. 7. 88
④3 Offenlegungstag: 1. 2. 90

⑤1 Int. Cl. 5:
C 09 B 62/002

C 09 B 62/04
C 09 B 62/503
C 09 B 62/006
D 06 P 3/10
D 06 P 3/68
// C 09 B 62/008,
62/01, 62/012,
D 06 P 1/38

Patentamt

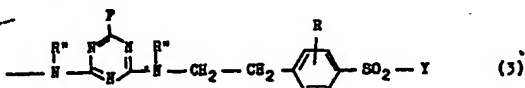
DE 3825658 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Springer, Hartmut, Dr., 6240 Königstein, DE;
Hussong, Kurt, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Hähnle,
Reinhard, Dr., 6240 Königstein, DE; Russ, Werner,
Dr., 6238 Hofheim, DE

⑤4 Wasserlösliche faserreaktive Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Wasserlösliche Farbstoffe, die ein- oder zweimal die faserreaktive Gruppe der Formel



enthalten, in welcher R'' jedes ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei beide R'' eine zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutung besitzen können, R ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet und Y die Vinylgruppe oder eine β -Sulfatoethyl-Gruppe ist.

Mit diesen neuen Farbstoffen lassen sich hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltige Materialien, insbesondere Fasermaterialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, in echten Tönen färben.

DE 3825658 A1

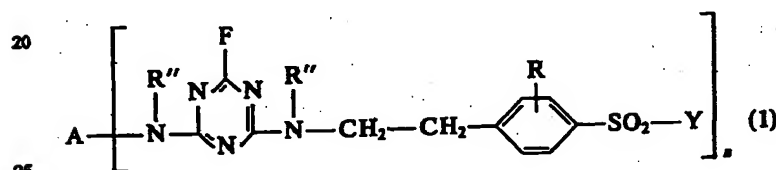
Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, die verbesserten Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Echtheiten, aufweisen. So sind zwar bspw. aus den US-Patentschriften Nr. 45 15 598 und 46 49 193, der britischen Patentschrift Nr. 11 57 623, den europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nr. 00 70 806 A und 00 70 808 A und den deutschen Offenlegungsschriften Nr. 33 27 641, 35 26 551 und 36 28 090 faserreaktive Farbstoffe bekannt, gleichwohl lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe zu finden, die Baumwolle in allen Farbtönen färben.

Die neuen Farbstoffe sollten sich vor allem durch eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität auszeichnen und sollten besonders für das Färben nach dem Klotzverfahren geeignet sein; des weiteren sollten sich die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschen lassen. Des weiteren mußten die mit den neuen Farbstoffen erhältlichen Färbungen gute Allgemeineigenschaften, beispielsweise gute Licht- und Naßechtheiten, besitzen.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde diese Aufgabe durch Auffindung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gelöst.



In dieser Formel bedeuten:

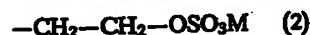
A ist ein Rest eines Farbstoffes, bevorzugt eines wasserlöslichen sulfogruppenhaltigen Farbstoffes und bevorzugt aus der Azoreihe, hiervon insbesondere der Rest eines sulfogruppenhaltigen Monoazo- oder Disazofarbstoffes;

n ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1;

R'' ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen;

R ist ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;

Y ist die Vinylgruppe oder bevorzugt eine β -Sulfoethyl-Gruppe der allgemeinen Formel (2)



in welcher

M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium, steht.

Bevorzugt sind Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), die insgesamt 1 bis 6 Sulfogruppen besitzen. Die Farbstoffreste A können ferner weitere übliche faserreaktive Gruppen enthalten.

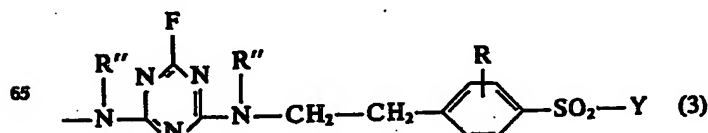
Farbstoffe mit dem Rest A bzw. die den Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zugrunde liegenden Farbstoffe mit einer Aminogruppe $-\text{NHR}''$ sind in der Literatur zahlreich beschrieben, so beispielsweise in den anfangs genannten Offenlegungsschriften und Patentschriften, in der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 00 76 782 A und des weiteren in Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, New York, London, 1972, Band VI, Seiten 213–297. Besonders wertvolle Farbstoffe dieser Reihe sind wasserlösliche Azofarbstoffe, insbesondere solche, die Sulfo- und/oder Carboxygruppen aufweisen, insbesondere sulfogruppenhaltige Mono- und Disazofarbstoffe, und Metallkomplexfarbstoffe, wie sulfogruppenhaltige 1:1-Kupferkomplex-Monoazo- und Disazofarbstoffe.

Alkylgruppen R'' sind beispielsweise die n-Butyl-, n-Propyl- und die Ethylgruppe, vorzugsweise die Methylgruppe. Bevorzugt ist R'' ein Wasserstoffatom.

Der Formelrest R ist bevorzugt ein Wasserstoffatom. Ist R eine Sulfogruppe, so steht sie bevorzugt in m-Stellung zur Gruppe $-\text{SO}_2 - \text{Y}$.

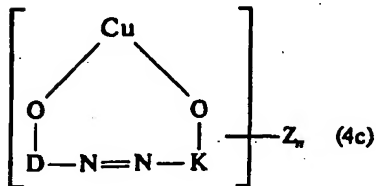
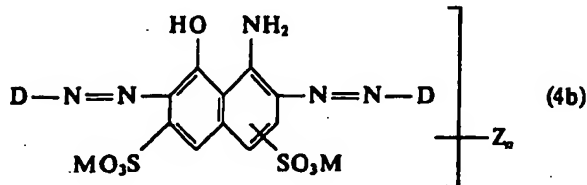
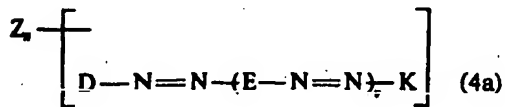
Wichtige Azofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1) sind solche, in denen A einen Rest eines Farbstoffes der Benzol-azo-naphthol-, der Benzol-azo-1-phenyl-5-pyrazolon-, der Benzol-azo-benzol-, der Naphthalin-azo-benzol-, der Benzol-azo-aminonaphthalin-, der Naphthalinazo-naphthalin-, der Naphthalin-azo-1-phenyl-5-pyrazolon-, der Benzol-azo-pyridon- und der Naphthalin-azo-pyridon-Reihe bedeutet, wobei auch hier die sulfogruppenhaltigen Farbstoffe bevorzugt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit insbesondere wasserlösliche, sulfogruppenhaltige Azofarbstoffe, die die faserreaktive Gruppe Z der allgemeinen Formel (3)



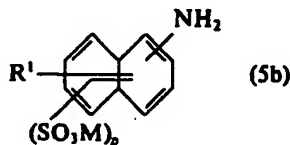
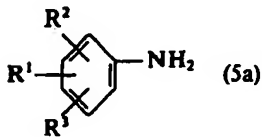
in welcher R', R und Y die obengenannten Bedeutungen haben, einmal oder zweimal enthalten.

Solche Azofarbstoffe der allgemeinen Formel (1) sind beispielsweise Farbstoffe der allgemeinen Formeln (4a), (4b) und (4c)



in welchen D jeweils für den Rest einer Diazokomponente steht, die zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können, E den bivalenten Rest einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung und K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, ν für die Zahl Null oder 1 steht, Z einen Rest der allgemeinen Formel (3) bedeutet, n die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1, ist und der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von $n = 2$ jeweils an D und K bzw. an beide D gebunden ist und M die obengenannte Bedeutung besitzt.

Aromatische Reste der Diazokomponenten D—NH₂ der Anilin- und Aminonaphthalinreihe, die keine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) tragen, sind beispielsweise Amine der allgemeinen Formeln (5a) und (5b)



in welchen

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel —SO₂—Y mit Y der obengenannten Bedeutung ist,

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, wie Acetyl und Propionyl, Cyano, Carboxy, Sulfo, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁—C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, wie Acetylamino, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁—C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁—C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist,

p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet (wobei diese Gruppe im Falle von p gleich Null ein Wasserstoffatom bedeutet) und

M die obengenannte Bedeutung hat.

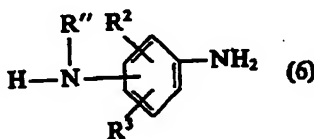
Bevorzugt ist hiervon R² gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Brom, Chlor, Carboxy und Sulfo sowie R³ gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy, Sulfo und Acetylamino.

Die Substituenten "Sulfo", "Carboxy", "Phosphato" und "Sulfato" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel —SO₃M, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel —COOM, Phosphatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel —OPO₃M₂ und Sulfatgruppen Gruppen der allgemeinen Formel —OSO₃M, jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

Aromatische Amin der allgemeinen Formel D—NH₂ entsprechend den Formeln (5a) und (5b) sind beispielsweise:

2-Amino- oder 4-Amin benzoessäure, 3-Amino-benzoessäure, 3-Chloranilin-6-carbonsäure, Anilin-2- oder -3- oder -4-sulfonsäure, 2,5-Disulfo-anilin, 2,4-Disulfo-anilin, 3,5-Disulfoanilin, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure,

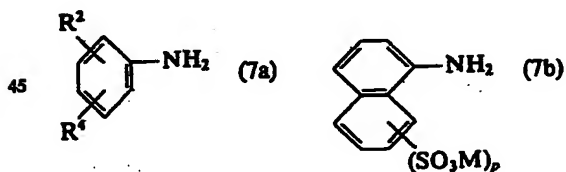
Aromatische Amine der Diazokomponente $Z-D-NH_2$ der Aminoamide mit dem Rasterformel (5) von aromatischen Aminen der allgemeinen Formel (6)



aus, in welcher R'' , R^2 und R^3 die oben angegebenen, insbesondere bevorzugten Bedeutungen haben.

Amine der allgemeinen Formel (6) sind beispielsweise: 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methylbenzol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 1,3-Diamino-4-methylbenzol, 1,5-Diamino-4-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methoxybenzol-2-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure und 1,3-Diamino-5-methylbenzol.

1,3-Diamino-5-methylbenzol.
Aromatische Reste E einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung der Anilin- und Aminonaphthalinreihe leiten sich beispielsweise von Aminen der allgemeinen Formeln (7a) und (7b)



50 ab, in welchen

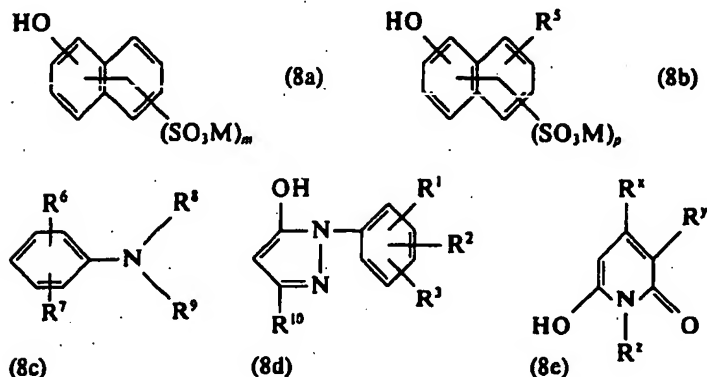
ab, in welchen
 R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methyl- oder Ethylgruppe, eine
 Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methoxy- und Ethoxygruppe, ein Chloratom, eine Alkanoylamino-
 55 gruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie die Acetyl- und Propionylaminogruppe, die Benzoylaminogruppe, die
 Ureidogruppe, eine Phenylureidogruppe, eine Alkylureidogruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine
 Phenylsulfonylgruppe oder eine Alkylsulfonylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist und
 p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht (wobei diese Gruppe im Falle von p gleich Null ein Wasserstoffatom bedeutet).
 Solche Verbindungen sind beispielsweise: 2,4-Dinitrophenol, 3-Methoxyanilin.

Solche Verbindungen sind beispielsweise:

Solche Verbindungen sind beispielsweise:
 60 Anilin, 3-Methylanilin, 3-Chloranilin, 3,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 3-Methoxyanilin,
 3-Methyl-6-methoxyanilin, 3-Aminophenylharustoff, 3-Acetylamino-6-methylanilin,
 2-Amino-4-acetyl-aminobenzol-1-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin, 1-Aminonaphthalin-6- oder -7- oder
 -8-sulfonsäure, 3-Acetylaminoanilin, 2-Methylanilin, 2-Methoxyanilin, 3-Benzoylamino-anilin, 2,3-Dimethylanilin,
 3,5-Dimethylanilin, 1-Amino-2-methoxy-5-acetylamino-benzol.
 Diese Verbindungen entstehen vorzugsweise aus Anilin-, Naphthalin-, Pyrazol- und

Die Reste K der Kupplungskomponente entstammen vorzugsweise der Anilin-, Naphthalin-, Pyrazol- und Acylacetarylid-Reihe; si können faserreaktive Gruppen besitzen. Kupplungskomponenten der Formel H—K der Anilin- und Naphthalinreihe sind beispielsweise die Aniline, N-mono- und N,N-disubstituierte Aniline, m-Phenylendiamine und deren Derivate, Naphtholsulfonsäuren, Ami-

nonaphthaline, Naphthol, Hydroxynaphthoesäurederivate, Amin naphthalinsulfonsäuren oder Aminonaphtholsulfonsäuren. Kupplungskomponenten der Formel H-K, die keine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Form I(3) tragen, sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formeln (8a), (8b), (8c), (8d) und (8e)



in welchen

R^1, R^2, R^3, p und M die obengenannten Bedeutungen haben,

m für die Zahl Null, 1, 2 oder 3 steht (wobei diese Gruppe im Falle m gleich Null ein Wasserstoffatom bedeutet), R^5 Alkylureido mit Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylureido, im Phenylrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Phenylureido, Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie beispielsweise Acetylamino und Propionylamino, Cyclohexanoylamino, Benzoylamino oder im Benzolrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Benzolamido bedeutet,

R^6 Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Brom, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie Acetylamino und Propionylamino, ist, R^7 Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, wie Acetylamino und Propionylamino, eine Ureido- oder Phenylureidogruppe ist,

R^8 Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, ist,

R_9 für Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, steht oder Benzyl oder Phenyl oder durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und/oder Sulfo substituiertes Phenyl ist,

R^{10} für Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Cyano, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, Carbonamido oder Phenyl steht,

R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Methylgruppe, oder eine durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy, oder Cyano substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen ist,

R^2 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Sulfoalkylgruppe mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Sulfomethylengruppe, oder eine Cyano- oder Carbamoylgruppe ist und

R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, die durch Phenyl, Sulfo oder Sulfophenyl substituiert sein kann, ist.

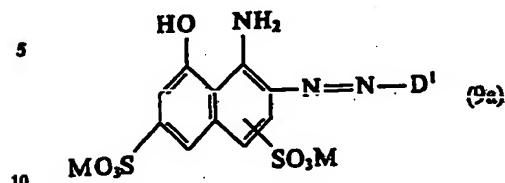
Verbindungen der allgemeinen Formeln (8) sind beispielsweise:

- 1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure, 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure,
- 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure,
- 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure,
- 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure,
- 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
- 2-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 3-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure,
- 2-Methyl-amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure oder 2-(3'- und 4'-Sulfophenyl)-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 3-(3'- und 4'-Sulfophenyl)-amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, N,N-Di-(β -sulfoethyl)-anilin und dessen im Benzolkern durch Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy mono- oder disubstituierten Derivate,
- N-Ethyl-N-(β -sulfoethyl)-anilin, N-(β -Sulfoethyl)-anilin, N-(β -Carboxyethyl)-anilin und deren im Benzolkern durch Methyl, Methoxy und/oder Ethoxy mono- oder disubstituierten Derivate, sowie
- 1-[4'-(β -Sulfoethylsulfonyl)-2'-sulfo]-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on,
- 1-[4'-(β -Sulfoethylsulfonyl)]-phenyl-3-carboxy-pyrazol-5-on, und 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-pyrazol-5-on.

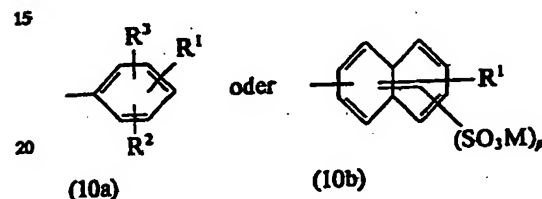
Von besonderer Bedeutung sind sulfgruppenhaltige, gegebenenfalls Azogruppen, wie 1 oder 2 Azogruppen, tragende Kupplungskomponenten, die in o- oder p-Stellung zu einer Hydroxy- und/oder Aminogruppe kuppeln, wie beispielsweise

- 2-Acetylamino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,
- 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
- 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder
- 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure.

Als Kupplungskomponenten H—K sind weiterhin besonders zu nennen: 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- und 4,6-disulfonsäure sowie deren durch saure Kupplung erhaltene Arylazokupplungsprodukte der Formel (9a)

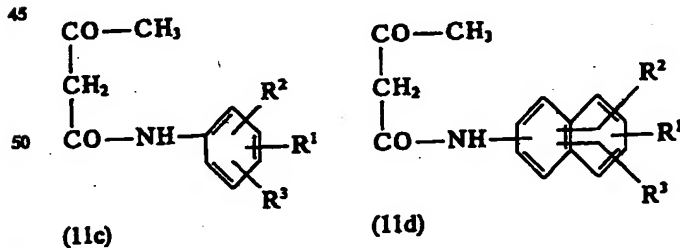
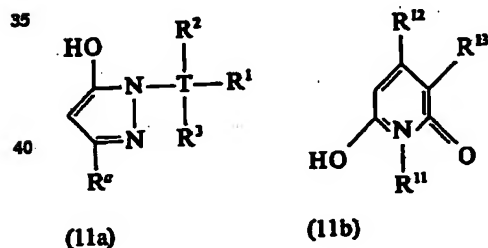


in welcher
D¹ der Rest einer Diazokomponente, beispielsweise ein Rest der Formel (10a) oder (10b)



sein kann, worin R¹, R², R³, M und p die oben angegebenen Bedeutungen haben.

25 Einzelne Reste D¹ sind beispielsweise:
Phenyl, 2-Sulfo-phenyl-, 3-Sulfo-phenyl-, 4-Sulfo-phenyl, 2,4-Disulfo-phenyl, 2,5-Disulfo-phenyl,
3,5-Disulfo-phenyl, 1,5-Disulfo-naphth-2-yl, 4,8-Disulfo-naphth-2-yl, 3,6,8-Trisulfo-naphth-2-yl,
4,6,8-Trisulfo-naphth-2-yl, 3,6,8-Trisulfo-naphth-1-yl, 4,6,8-Trisulfo-naphth-1-yl, 4-Sulfo-naphth-1-yl,
1-Sulfo-naphth-2-yl, 3-Acetylamino-phenyl, 4-Acetylamino-phenyl, 4-Acetylamino-2-sulfo-phenyl,
30 5-Acetylamino-2-sulfo-phenyl, 4-Nitro-phenyl, 4-Nitro-2-sulfo-phenyl, 6-Acetylamino-4,8-disulfo-naphth-2-yl,
4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl.
Weitere Kupplungskomponenten H—K ohne die faserreaktive Gruppe der Formel (3) sind bspw. solche der
allgemeinen Formeln (11a), (11b), (11c) und (11d)



55 in welchen
R¹, R² und R³ die obengenannten Bedeutungen haben,
T für einen Benzol- oder Naphthalinring steht,
R⁴ für Methyl, Carboxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl oder Phenyl ist,
R¹¹ Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Phenyl oder Sulfo-phenyl oder durch Hydroxy, Amino,
60 Methoxy, Ethoxy, Carboxy, Sulfo, Acetylamino, Benzoylamino oder Cyano substituiert sein kann, Cyclohexyl,
Phenyl oder durch Carboxy, Sulfo, Benzoylamino, Acetylamino, Methyl, Methoxy, Cyano oder Chlor substituier-
tes Phenyl ist,
R¹² Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl ist und
65 R¹³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Sulfo, Carbamoyl, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Cyano oder Sulfomethylen
bedeutet.

Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy- und 3-(C₂—C₃-Alkoxycarbon-
yl)-5-pyrazolone, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Brom, Trifluor-

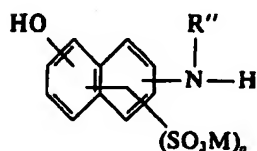
methyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Sulfo, Benzoyl, Acetyl, Acetylamino, Nitro, Hydroxy, Carboxy, Carbamoyl oder Sulfamoyl substituiertes Phenyl oder sulfosubstituiertes 1- oder 2-Naphthyl tragen, beispielsweise:

1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-, 1-(2',5'-Disulfophenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Sulfophenyl)-, 1-(4'-Sulfophenyl)-, 1-(3'-Sulfamoylphenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Sulfophenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'- oder 5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(4',8'-Disulfo-8-naphthyl)-, 1-(5'-Sulfo-1-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureethylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäureethylester, oder 5-Pyrazolon-3-carbonsäure.

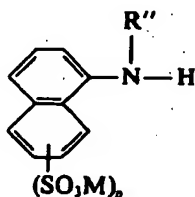
Pyridonkupplungskomponenten sind beispielsweise:

1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, (4'-Sulfo-1-phenyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamido-pyridon-6, 1-(2'-Sulfoethyl)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-pyridon-6, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-sulfomethyl-5-carbonamido-pyridon-6, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-sulfomethyl-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-5-acetyl-pyridon-6, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-cyanopyridon-6, 1,4-Dimethyl-2-hydroxy-5-carbonamido-pyridon-6, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-cyanopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-ethyl-5-carbonamido-pyridin, 1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-sulfomethyl-pyridon-6, 1-Methyl-2-hydroxy-4-methyl-5-methylsulfonyl-pyridon-6, 1-Carboxymethyl-2-hydroxy-4-ethyl-5-phenylsulfonyl-pyridon-6 und 1-(2'-Sulfo-ethyl)-2-hydroxy-4-carboxy-pyridon-6.

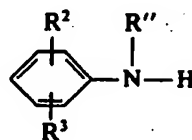
Faserreaktivgruppenhaltige Kupplungskomponenten der Anilin- und Naphthalinreihe mit dem Rest der Formel (3) leiten sich beispielsweise von Verbindungen der allgemeinen Formeln (11e) bis (11g)



(11e)



(11f)

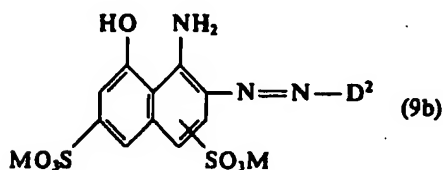


(11g)

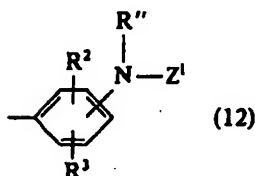
in welchen R'', R², R³, M und p die obengenannten Bedeutungen haben.

Durch Umsetzung mit einem faserreaktiven Acylierungsmittel vor der Kupplung mit dem Diazoniumsalz, die Verbindungen der allgemeinen Formel (11e) betreffend, oder nach der Kupplung mit dem Diazoniumsalz, die Verbindungen der allgemeinen Formeln (11e) bis (11g) betreffend, kann ein faserreaktiver Rest eingeführt werden. Prinzipiell kommen hierfür alle bekannten faserreaktiven Acylierungsmittel in Betracht, wie hier insbesondere eine Difluortriazinylamino-Verbindung der später angegebenen und definierten allgemeinen Formel (19).

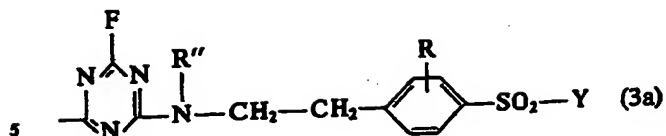
Weitere Kupplungskomponenten H—K sind die durch saure Kupplung erhältlichen Arylazo-Kupplungsprodukte der 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6- und -4,6-disulfonsäure der allgemeinen Formel (9b)



in welcher D² der Rest einer Diazokomponente mit einer faserreaktiven Gruppe, insbesondere der Formel (3), ist. Der Formelrest D² ist beispielsweise ein Rest der obengenannten Formel (10a) mit R¹ gleich einer Gruppe der Formel —SO₂—Y oder ein Rest der Formel (12)



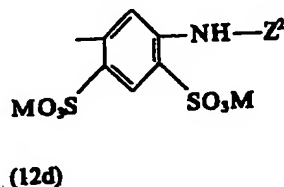
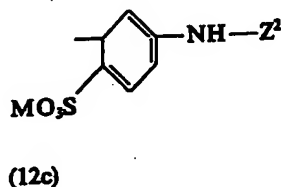
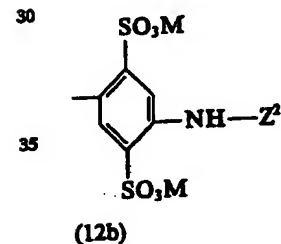
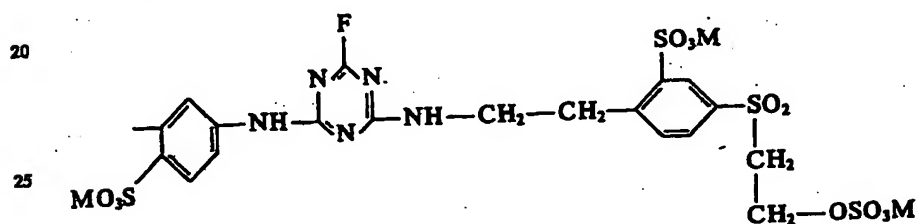
in welcher R'', R², R³ und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z¹ ein Rest der allgemeinen Formel (3a)



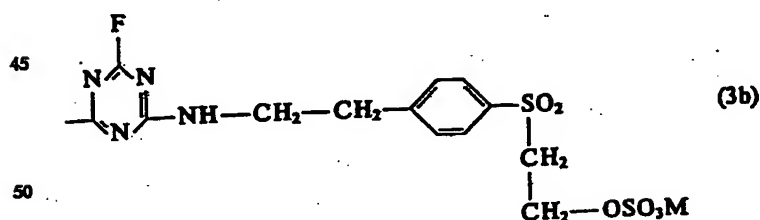
mit R'', R und Y der oben angegebenen Bedeutung ist.

Aromatische Diamine aus dem Rest der Formel (12) sind beispielsweise:
 10 1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol,
 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol,
 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,4-Diaminobenzol-2,6-disulfonsäure,
 1,5-Diaminobenzol-4-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methoxybenzol-2-sulfonsäure,
 wobei in allen diesen Diaminoverbindungen die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe durch den faserre-
 15 aktiven Rest Z¹ substituiert ist.

Bevorzugte Reste D² der Formel (12) sind beispielsweise die Reste der Formeln (12a), (12b), (12c) und (12d) mit
 M der oben angegebenen Bedeutung:



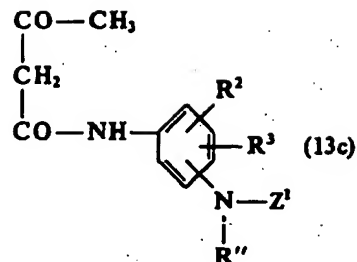
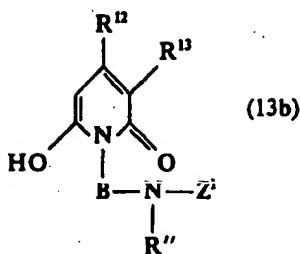
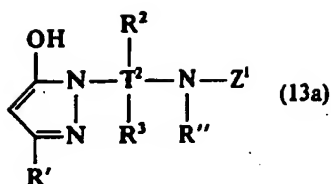
in welchen Z² ein Rest der Formel (3b)



mit M der obigen Bedeutung ist.

Faserreaktive Diazokomponentenreste D² sind auch solche, die eine andere faserreaktive Gruppe als die
 55 Gruppe Z enthalten. Solche Reste D² sind beispielsweise
 4-(2-m-Sulfophenylamino-4-fluor-s-triazin-6-yl)-amino-2-sulfo-phenyl, 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-phenyl,
 3-β-Sulfatoethylsulfonylphenyl und 4-Vinylsulfonyl-phenyl.

Kupplungskomponenten, die erfindungsgemäß die faserreaktive Gruppe der Formel (3a) enthalten, sind
 60 beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (13a), (13b) und (13c) bzw. deren Z¹-freien Vorprodukte:



in welchen

R'', R², R³, R¹², R¹³ und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

T² einen Benzol- oder Naphthalinring bedeutet,

R' eine Methyl- oder Carboxygruppe ist und

B Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl oder Phenethyl oder Phenyl oder im Benzolrest durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Cyano, Sulfo, Carboxy, Acetyl, Nitro, Carbamoyl und/oder Sulfamoyl substituiertes Benzyl, Phenethyl oder Phenyl ist.

Kupplungskomponenten, die den Verbindungen der allgemeinen Formeln (13a) bis (13c) entsprechen und die anstelle des Restes Z¹ ein Wasserstoffatom besitzen, in deren freie Aminogruppe jedoch nach beendeter Kupplung der Rest Z¹ eingeführt werden kann, sind beispielsweise:

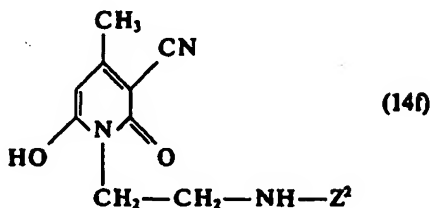
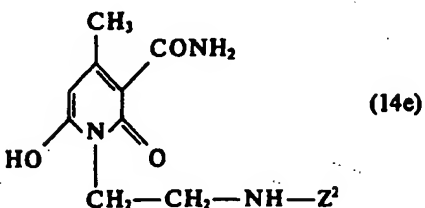
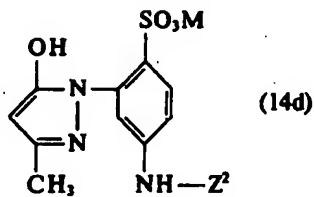
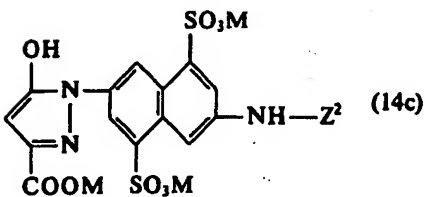
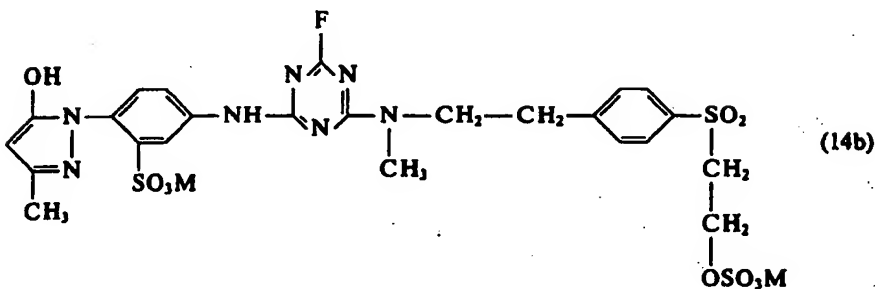
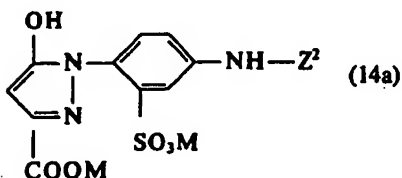
1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)- und

1-(2'-Methoxy-5'-aminophenyl)-4-carboxy-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)- und 1-(3'- oder

4'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Nitrophenyl)-, 1-(6'-Nitro-4',8'-disulfonaphthyl-2')- und

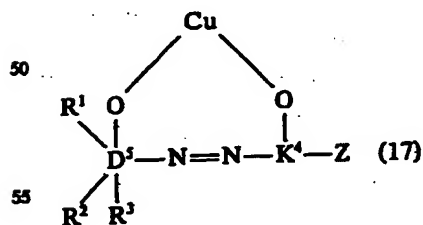
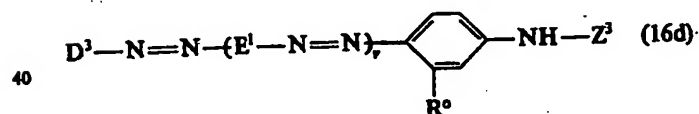
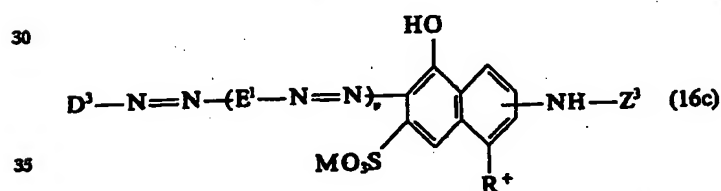
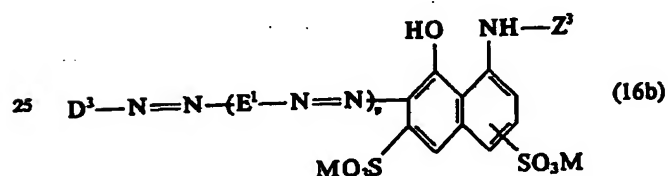
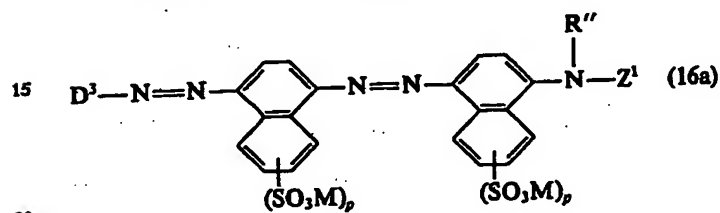
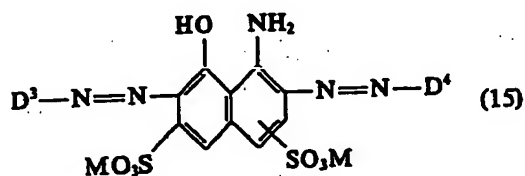
1-(6'-Amino-4',8'-disulfonaphthyl-2')-3-carboxy-5-pyrazolon.

Bevorzugte faserreaktive Kupplungskomponenten entsprechend den Formeln (13a) und (13b) sind beispielsweise Verbindungen der Formeln (14a) bis (14f):



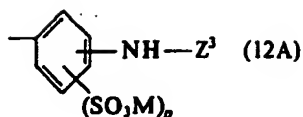
in welchen M und Z² die obengenannten Bedeutungen haben.

Von den erfindungsgemäßen Azofarbstoffen der allgemeinen Formel (1) können insbesondere die Mono- und Disazoverbindungen der allgemeinen Formeln (15), (16a), (16b), (16c), (16d), (16e), (16f) und (17):

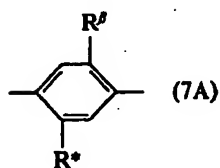


In diesen Formeln bedeuten:

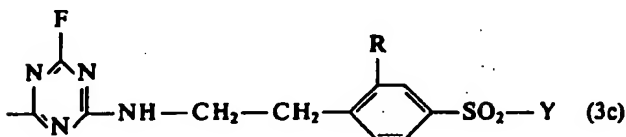
In Formel (15) haben D³ und D⁴ zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen und jedes ist ein Rest einer Diazokomponente, von denen mindestens eine eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3), in welcher R'' beide für ein Wasserstoffatom stehen und R ebenfalls ein Wasserstoffatom ist, bevorzugt eine faserreaktive Gruppe Z³ der nachstehend definierten Formel (3c) gebunden enthält, Z¹ besitzt die obengenannte Bedeutung oder ist bevorzugt eine Gruppe Z³, und M hat die obengenannte Bedeutung; bevorzugt sind D³ und D⁴ zueinander gleich oder voneinander verschieden, jedes in Rest D¹ oder D² entsprechend den benannten und definierten allgemeinen Formeln (10a) und (10b) bzw. (12), insbesondere bevorzugt ein Mono- oder Disulfophenyl- oder Mono-, Di- oder Trisulfonaphthyl-Rest bzw. ein Rest der Formel (12A)



mit p und M der obengenannten Bedeutung und Z^3 der nachstehend genannten Bedeutung;
 in Formel (16a) haben D^3 , p , R'' und Z^1 die obengenannten Bedeutungen, wobei R'' bevorzugt ein Wasserstoffatom ist und D^3 bevorzugt ein Rest D^1 der Formel (10a) oder (10b) ist, insbesondere bevorzugt ein Monosulfo- oder Disulfophenyl- oder ein Monosulfo-, Disulfo- oder Trisulfonaphthylrest ist;
 in den Formeln (16b), (16c) und (16d) haben D^3 , M und v die obengenannten Bedeutungen, wobei D^3 bevorzugt ein Rest D^1 der Formel (10a) oder (10b) ist, insbesondere bevorzugt ein Monosulfo- oder Disulfophenyl- oder ein Monosulfo-, Disulfo- oder Trisulfonaphthylrest ist,
 E^1 ist ein Rest der Formel (7A)



in welcher R^p und R^* , zueinander gleich oder voneinander verschieden, jedes ein Wasserstoffatom, die Methyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeutet,
 Z^3 ist ein Rest der allgemeinen Formel (3c)



mit Y der obengenannten Bedeutung und R gleich Sulfo oder bevorzugt Wasserstoff,
 R^p ist die Acetylamino- oder Ureidogruppe und
 R^* ist ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;
 in Formel (16e) ist D^2 ein Rest der oben angegebenen und definierten allgemeinen Formel (12), wobei im Rest Z^1 der Rest R'' bevorzugt ein Wasserstoffatom ist und Z^1 insbesondere bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel (3c) ist, und K^2 einen Rest der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (8a), (8b), (8d) oder (8e) ist;
 in Formel (16f) bedeutet D^1 einen Rest der allgemeinen Formel (10a) oder (10b) und K^3 einen Rest der allgemeinen Formel (14a) bis (14f);
 in Formel (17) bedeutet D^5 einen Benzol- oder Naphthalinkern, R^1 , R^2 und R^3 haben die obengenannten, insbesondere bevorzugten Bedeutungen, wobei im Falle, daß D^5 für einen Naphthalinkern steht, R^2 ein Wasserstoffatom und R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, die Oxygruppen an D^5 und K^4 stehen in ortho-Stellung zur Azogruppe, K^4 ist ein Naphthalinkern, der durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert sein kann, bevorzugt substituiert ist, und Z die obengenannte faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3a) ist oder bevorzugt eine Gruppe der Formel $-NH-Z^3$ mit Z^3 der Bedeutung der allgemeinen Formel (3c) ist.

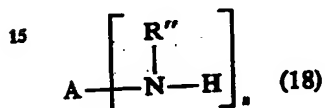
Von den Farbstoffen der allgemeinen Formel (15) können die in den Beispielen 10, 12, 15 und 20 beschriebenen Farbstoffe hervorgehoben werden.

Von den Farbstoffen der allgemeinen Formel (16a) können diejenigen der Beispiele 112 und 115 hervorgehoben werden, von den Farbstoffen der allgemeinen Formel (16b) diejenigen der Beispiele 71, 80, 81, 84 und 95, von den Farbstoffen der Formel (16c) diejenigen der Beispiele 93, 104, 105, 106 und 111, von den Farbstoffen der allgemeinen Formel (16d) diejenigen der Beispiele 56, 62 und 63, von den Farbstoffen der allgemeinen Formel (16e) diejenigen der Beispiele 22, 23, 24 und 40 und von den Farbstoffen der Formel (16f) der des Beispiels 37. Ebenso sind die Farbstoffe der Beispiele 121 und 125 als von besonderem technischen Interesse erwähnenswert.

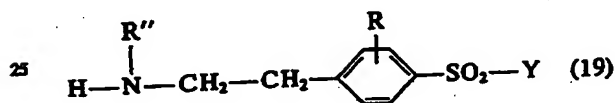
Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich in üblicher Weise der Synthese von Farbstoffen herstellen, beispielsweise durch Umsetzung von für die entsprechende Farbstoffklasse dem Fachmann geläufigen Farbstoffvorprodukten mit den für diese Farbstoffklasse üblichen Synthesemethoden, wobei mindestens eine dieser Farbstoffvorprodukte eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthält. So können beispielsweise Mono- und Disazofarbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel (1) durch Umsetzung von deren Diazo- und Kupplungskomponenten in der hierfür üblichen Verfahrensweise der Diazotierung und Kupplung synthetisiert werden, wobei die Diazo- oder Kupplungskomponente oder beide (jeweils) eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthalten. Im Falle der Synthese von Disazofarbstoffen kann bereits die Diazo- oder Kupplungskomponente die zweite Azogruppierung gebunden enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Diazo- oder Kupplungskomponenten sind die für faserreaktive Azofarbstoffe üblichen aromatischen carbocyclischen und heterocyclischen Aminverbindungen, die gegebenenfalls die faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthalten, und die zur Synthese von faserreaktiven Azofarbstoffen üblichen Kupplungskomponenten, beispielsweise der

Naphthol-, Anilin-, Naphthylamin-, Aminonaphthol-, Pyrazolon- und Pyridonreihe, wobei gegebenenfalls die Kupplungskomponente die faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthält. Solche Diazo- und Kupplungskomponenten sind beispielsweise die anfangs beschriebenen Verbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) und (13) sowie (14).

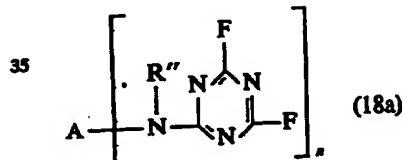
- 5 Die Diazotierungs- und Kupplungsreaktionen erfolgen in üblicher Weise, so die Diazotierung in der Regel bei einer Temperatur zwischen -5°C und $+15^{\circ}\text{C}$ und einem pH-Wert unterhalb von 2 mittels einer starken Säure und Alkalinität in bevorzugt wäßrigem Medium und die Kupplungsreaktion in der Regel bei einem pH-Wert zwischen 1,5 und 4,5 im Falle der aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente und bei einem pH-Wert zwischen 3 und 7,5 im Falle der hydroxygruppenhaltigen Kupplungskomponente und bei einer Temperatur zwischen 0 und 25°C , ebenso bevorzugt in wäßrigem Medium.
- 10 Die neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) können ebenfalls erfindungsgemäß in der Weise hergestellt werden, daß man Cyanurfluorid mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18)



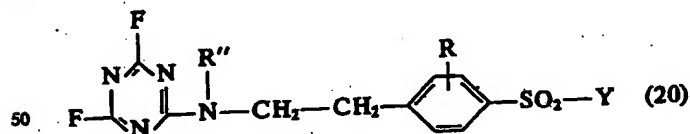
- 20 in welcher A, R'' und n die obengenannten Bedeutungen haben, und einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19)



- 30 in welcher R'', R und Y die obengenannten Bedeutungen haben, in beliebiger Folge umgesetzt. So kann man zunächst eine Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18) mit Cyanurfluorid zur Difluortriazinylaminoverbindung der allgemeinen Formel (18a)



- 40 mit A, R'' und n der obengenannten Bedeutung umsetzen, und diese wird durch Reaktion mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19) in äquivalenter Menge in den Endfarbstoff (1) übergeführt, oder man reagiert zunächst eine Aminoverbindung der allgemeinen Formel (19) mit Cyanurfluorid zur Difluortriazinylaminoverbindung der allgemeinen Formel (20)

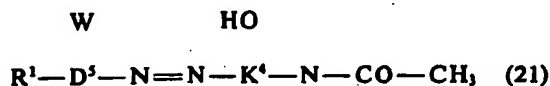


- mit R'', R und Y der obengenannten Bedeutung und setzt diese in äquivalenter Menge mit der Verbindung der allgemeinen Formel (18) zum Endfarbstoff (1) um. Die Kondensationsreaktionen zwischen Cyanurfluorid bzw. 55 den Difluortriazinylaminoverbindungen (18a) und (20) mit den Aminoverbindungen (18) und/oder (19) können in der üblichen Weise der Umsetzung von Cyanurfluorid bzw. Difluortriazinylaminoverbindungen mit Aminoverbindungen erfolgen, so in organischem oder bevorzugt wäßrig-organischem Medium, insbesondere bevorzugt in wäßrigem Medium unter Zusatz säurebindender Mittel, wie Alkali- oder Erdalkalicarbonaten, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonaten oder -hydroxiden oder Alkaliacetaten, wobei die Alkali- und Erdalkalimetalle 60 vorzugsweise Natrium, Kalium oder Calcium sind. Säurebindende Mittel sind ebenso tertiäre Amine, wie beispielsweise Pyridin, Triethylamin oder Chinolin. Sofern diese Kondensationsreaktionen in organischem oder wäßrig-organischem Medium erfolgen, ist das (anteilige) organische Lösemittel Aceton, Dioxan und Dimethylformamid.

- Die Kondensationsreaktionen zwischen Cyanurfluorid und den Aminoverbindungen erfolgen in der Regel bei 65 einer Temperatur zwischen -10°C und $+10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -5°C und $+5^{\circ}\text{C}$, sowie bei einem pH-Wert zwischen 1,0 und 7,0, bevorzugt zwischen 4 und 5. Die Umsetzung der Difluortriazinylaminoverbindungen der allgemeinen Formel (18a) oder (20) mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18) bzw. (19) erfolgt beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 0 und 50°C , bevorzugt zwischen 10 und 30°C , und bei

einem pH-Wert zwischen 2 und 8, bevorzugt zwischen 5 und 7, wobei darauf zu achten ist, daß die faserreaktive Gruppierung im schwach alkalischen Bereich nicht geschädigt wird.

Bei der erfindungsgemäßen Synthese von Schwermetallkomplex-Azofarbstoffen, beispielsweise solchen entsprechend der allgemeinen Formeln (4c) und (17), geht man in der Regel von solchen schwermetallfreien Azoverbindungen aus, die in der Kupplungskomponente eine phenolische oder naphtholische Hydroxygruppe in ortho-Stellung bzw. vicinaler Stellung zur Azogruppe gebunden enthalten und deren Diazokomponentenrest in ortho-Stellung zur Azogruppe ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxygruppe oder eine niedrigere Alkoxygruppe, wie Methoxygruppe, gebunden enthält und die zudem einen Acylaminorest gebunden enthalten, wie einen Acetylaminorest entsprechend der allgemeinen Formel $-N(R'')-Acyl$, in welcher Acyl für den Acylrest einer organischen Säure, wie einer niederen Alkancarbonsäure, steht und R'' die obengenannte Bedeutung besitzt, so beispielsweise von einer Ausgangsverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (21)



aus, in welcher R^1 , R^2 , R^3 , D^5 , K^4 und R'' die obengenannten Bedeutungen haben und W ein Wasserstoffatom oder eine in ortho-Stellung zur Azogruppe an D^5 gebundene Hydroxy- oder Methoxygruppe ist, und setzt diese acylaminogruppenhaltige Ausgangs-Azoverbindung analog bekannten und üblichen Verfahrensweisen mit einem Schwermetall-abgebenden Mittel, wie einem Schwermetallsalz, um oder unterwirft sie im Falle der Bildung eines Kupferkomplex-Azofarbstoffes auch einer auf üblichem Wege durchzuführenden oxidativen oder entalkylierenden Kupferungsreaktion. Die nun erhaltenen Schwermetallkomplex-Azoverbindungen mit der Acylaminogruppe können sodann analog bekannten Verfahrensweisen unter Verseifung (Hydrolyse) der Acylaminogruppe zur Aminogruppe mit Cyanurfluorid und der faserreaktiven Aminoverbindung entsprechend der allgemeinen Formel (19) zu den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (1) umgesetzt werden.

Die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (19) kann beispielsweise durch Sulfochlorierung von N-Acetyl- β -phenylethylamin erhalten werden. Zur Überführung der Sulfochloridgruppe in die faserreaktive Gruppe der Vinylsulfonreihe wird in üblicher Weise sodann diese zur Sulfinsäure reduziert, welche wiederum beispielsweise mit Ethylenoxid oder einem β -Halogeno-ethanol zur β -Hydroxyethylsulfonyl-Verbindung umgesetzt wird, die sodann entacetyliert und gegebenenfalls verestert wird, so in die entsprechende β -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppe mittels den üblichen Sulfatierungsmitteln übergeführt wird. Solche Methoden sind an sich bekannt und können analog angewendet werden.

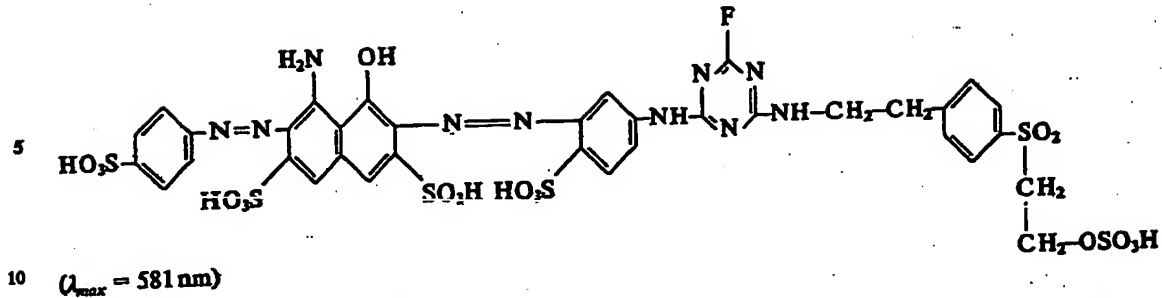
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) eignen sich als faserreaktive Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Fasern, insbesondere von Baumwolle, ebenso auch für synthetische oder natürliche Polyamidfasern wie Wolle. Als Färbeverfahren eignen sich die bekannten Färbe- und Druckverfahren für faserreaktive Farbstoffe, insbesondere solche für faserreaktive Farbstoffe, die eine Kombination aus den faserreaktiven Gruppen der Fluortriazin- und Vinylsulfonreihe besitzen. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Farbstoffe bei 20 bis 40°C und im Klotz-Kaltverweilverfahren mit Vorteil anwendbar. Die Applikation ist in einem weiten Temperaturbereich möglich, und die Farbstoffe zeichnen sich durch eine hohe Farbtiefe und einen hohen Fixiergrad aus.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die darin genannten Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalisalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Die für die erfindungsgemäßen Verbindungen angegebenen Absorptionsmaxima (λ_{max}) im sichtbaren Bereich wurden anhand derer Alkalimetallsalze in wäßriger Lösung ermittelt. In den Tabellenbeispielen sind die λ_{max} -Werte bei der Farbtonangabe in Klammern gesetzt; die Wellenlängenangabe bezieht sich auf nm.

Beispiel 1

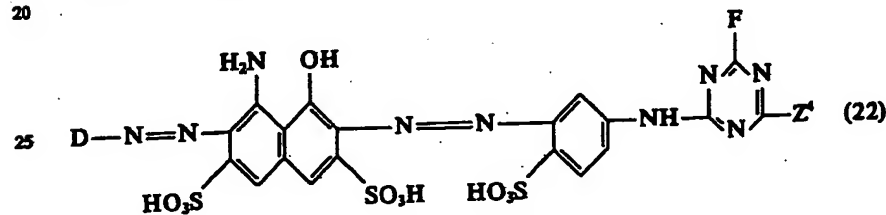
Zu 17,3 Teilen einer salzsauer diazotierten Anilin-4-sulfonsäure gibt man bei 5°C 31,6 Teile einer Suspension von 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser. Man kuppelt während 8 Stunden bei einem pH-Wert zwischen 1 und 2 und fügt anschließend 59,2 Teile einer Suspension eines salzsauer diazotierten sekundären Kondensationsproduktes aus 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, Cyanurfluorid und 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol hinzu. Mit 17,8 Teilen Natriumcarbonat wird sodann schwach sauer ausgekuppelt. Der Farbstoff wird aus neutraler Lösung durch Zugabe von Kaliumchlorid ausgefällt und anschließend getrocknet. Es wird ein schwarzes, elektrophoretisch leitfähiges Pulver des Alkalimetallsalzes der Verbindung der Formel



erhalten, das nach den üblichen Färbverfahren für faserreaktive Farbstoffe Baumwolle in echten marineblauen Tönen färbt. Von den Echtheiten können insbesondere die Wasch- und Schweißlichtechtheiten hervorgehoben werden.

Beispiele 2 bis 14

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (22)



30 worin Z^4 den Rest der Aminoverbindung der Formel (19) bedeutet, sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 1 unter Anwendung der sauer angekuppelten Diazokomponente $D-NH_2$, 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure als bivalenter Kupplungskomponente, der 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, Cyanurfluorid und dem Amin der allgemeinen Formel (19) herstellen. Diese neuen Verbindungen

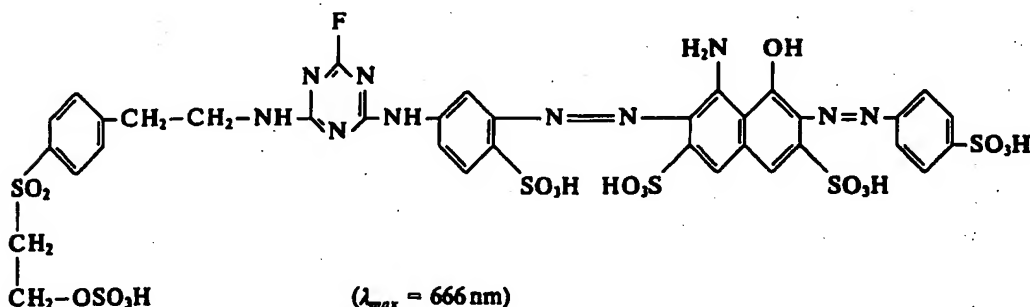
35 entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

Bsp.	Rest D -	Rest - Z ⁴	Farbton	
2	2-Chlor-4-sulfophenyl	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethyl-amino	marineblau	5
3	2-Chlor-4,6-disulfophenyl	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfophenyl]-ethylamino	rotstichig marineblau	
4	4-Chlor-2-sulfophenyl	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethyl-amino	rotstichig marineblau	10
5	1,5-Disulfo-2-naphthyl	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-phenyl]-ethylamino	grünstichig marineblau	
6	2,5-Dimethoxy-4-sulfophenyl	dito	rotstichig marineblau	15
7	2-Methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl	dito	rotstichig marineblau	
8	1,8-Disulfo-2-naphthyl	dito	rotstichig marineblau	20
9	3,6,8-Disulfo-2-naphthyl	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl]-ethyl-amino	grünstichig marineblau	
10	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	dito	rotstichig marineblau	25
11	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfophenyl	dito	rotstichig marineblau	
12	5-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfophenyl	dito	rotstichig marineblau	30
13	dito	β -[4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfophenyl]-ethylamino	rotstichig marineblau	
14	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfophenyl	dito	rotstichig marineblau	35

Beispiel 15

18,8 Teile 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure werden unter starkem Rühren bei 0°C mit 14 Teilen Cyanurfluorid umgesetzt. Durch Zugabe einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung wird der pH-Wert zwischen 4 und 5 gehalten. Anschließend werden 31 Teile 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol bei 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 ankondensiert. Das erhaltene sekundäre Kondensationsprodukt wird sodann in üblicher Weise nach Zugabe von Salzsäure mit Natriumnitrit bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C diazotiert. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird zu einer Suspension von 30,8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser gegeben. Die Kupplungsreaktion erfolgt einem pH-Wert 1,5 bis 2.

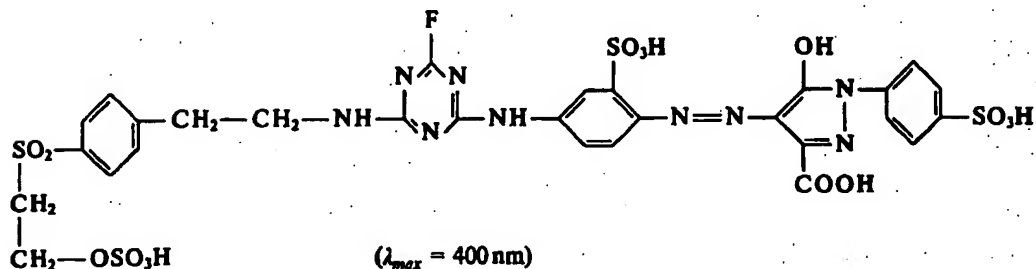
Die erhaltene Monoazoverbindung wird nunmehr mit einer salzsauren, wäßrigen Lösung der Diazoniumverbindung von 17,3 Teilen Anilin-4-sulfonsäure versetzt; die Kupplungsreaktion zum Disazofarbstoff wird bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 und bei einer Temperatur von 0 und 20°C durchgeführt. Die erfindungsgemäße Verbindung wird durch Kaliumchlorid ausgefällt. Nach Trocknen erhält man ein schwarzes elektrolytaltiges Pulver mit dem Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



die nach den in der Anwendungstechnik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Färb- und Druckverfahren auf Baumwolle rotstichig marineblaue Färbungen mit guter Echtheit liefert. Von den Echtheiten sind die Licht- und

Beispiel 23

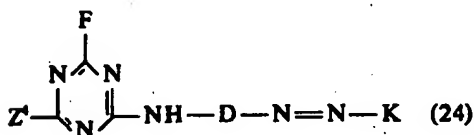
Eine Lösung von 48,3 Teilen 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-4-(4'-amino-2'-sulfo-phenyl-1'-azo)-5-pyrazolon in 750 Teilen Eiswasser wird bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C und einem pH-Wert von 5 bis 18,5 Teilen Cyanurfluorid umgesetzt. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, werden 36,7 Teile 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol hinzugegeben, und die Kondensationsreaktion wird bei 40°C und einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Der erhaltene erfindungsgemäße Farbstoff wird mit Kaliumchlorid ausgefällt und getrocknet. Es wird ein elektrolytisches Pulver des Alkalimetallsalzes des Azofarbstoffes der Formel



erhalten, der nach üblichen Färbeverfahren für faserreaktive Farbstoffe Baumwolle in echten goldgelben Tönen färbt.

Beispiele 24 bis 55

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (24)



sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog den Ausführungsbeispielen 23 und 24 unter Anwendung des Kondensationsproduktes aus einer Diaminobenzolsulfonsäure entsprechend der Formel $\text{H}_2\text{N}-\text{D}-\text{NH}_2$, Cyanurfluorid und dem Amin der allgemeinen Formel (19) als angekuppelten Diazokomponente $\text{Z}-\text{D}-\text{NH}_2$ und der Kupplungskomponente $\text{H}-\text{K}$ herstellen. Diese neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

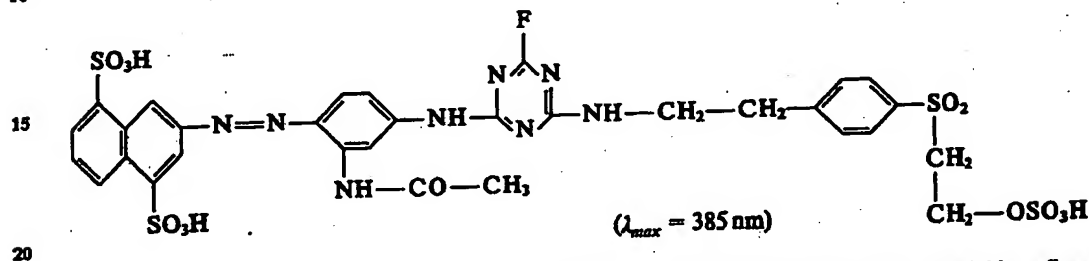
Bsp.	Kupplungskomponente H-K	Diaminobenzolsulfonsäure	H-Z' entspr. Amin (19)	Farbton
24	1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon	1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	gelb (395)
25	1-Phenyl-3-carboxy-5-pyrazolon	1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure	dito	gelb
26	1,4-Dimethyl-2-hydroxy-3-sulfo-6-pyridon	dito	dito	grünstichig gelb
27	1-Ethyl-4-methyl-3-carbamoyl-2-hydroxy-6-pyridon	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-Sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	grünstichig gelb
28	dito	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	grünstichig gelb
29	1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	dito	gelb
30	3,6-Disulfo-1-naphthol	dito	dito	orange
31	3,8-Disulfo-1-naphthol	dito	dito	scharlach
32	4,8-Disulfo-1-naphthol	dito	dito	gelbstichig rot
33	3-Sulfo-7-(3'-sulfophenyl)-amino-1-naphthol	dito	dito	orange
34	1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbamoyl-6-pyridon	dito	dito	gelb
35	3-Sulfo-7-acetylamino-1-naphthol	dito	dito	orange
36	1-Naphthol-6-acetylamino-3-sulfonsäure	dito	dito	orange
37	1-(2'-Sulfoethyl)-4-methyl-3-cyano-2-hydroxy-6-pyridon	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	gelb
38	dito	1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure	dito	gelb
39	1-Ethyl-4-methyl-3-sulfomethyl-6-hydroxy-2-pyridon	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	dito	gelb
40	1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	gelb (407)
41	1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	gelb
42	dito	1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure	dito	gelb

Bsp.	Kupplungskomponente H - K	Diaminobenzolsulfonsäure	H - Z ¹ entspr. Amin (19)	Farbton
43	1-Acetylamino-3,6-disulfo-8-naphthol	1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
44	dito	dito	4-Vinylsulfonyl-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
45	dito	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
46	dito	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
47	1-Benzoylamino-3,6-disulfo-8-naphthol	dito	dito	rot
48	1-Benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol	dito	dito	rot
49	4,8-Disulfo-1-naphthol	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
50	4-Sulfo-naphthol	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
51	1-Benzoylamino-3,6-disulfo-8-naphthol	1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure	dito	rot
52	1-Benzoylamino-4,6-disulfo-8-naphthol	dito	dito	rot
53	dito	1,3-Diamino-2-methylbenzol-5-sulfonsäure	dito	rot
54	dito	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	rot
55	3-Sulfo-7-(4'-sulfophenyl)-amino-1-naphthol	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	dito	rot

Beispiel 56

Eine Lösung von 30,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser wird bei 0° C mit 6,9 Teilen Natriumnitrit salzsauer diazotiert und mit 15 Teilen 3-Acetylamino-anilin bei einem pH-Wert zwischen 4 und 5 gekuppelt. Die erhaltene Azoverbindung wird mit 19 Teilen Cyanurfluorid bei einer Temperatur von 0° C und einem pH-Wert von 4 unter starkem Rühren acyliert, das Monokondensationsprodukt mit 36,7 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol bei einem pH-Wert von 5 bis 6 und einer Temperatur von 0 bis 20° C umgesetzt und der erhaltene erfindungsgemäße Farbstoff mit Kaliumchlorid ausgefällt und isoliert. Das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel

10



20

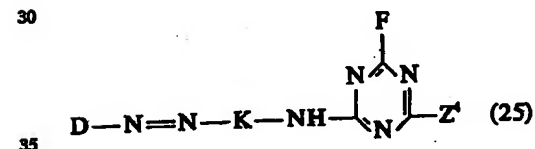
färbt nach üblichen Färbverfahren für faserreaktive Farbstoffe Baumwolle in echten rotstichig gelben Tönen. Von den Echtheiten sind insbesondere die Lichtechtheit, die Alkalischweißlichtechtheit und die Chlorwasser-echtheit hervorzuheben.

25

Beispiel 57 bis 70

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (25)

30



35

in welchen Z^4 der Rest des Ausgangsamins (19), D der Rest der Diazokomponente ohne faserreaktive Gruppe und K der Rest einer aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente entsprechend der Formel $H-K-NHR''$ ist, sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der dort angegebenen Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 56, unter Anwendung der Diazokomponente $D-NH_2$, der Kupplungskomponente $H-K-NHR''$, Cyanurchlorid und dem Amin der allgemeinen Formel (19) herstellen. Die neuen Verbindungen besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

45

50

55

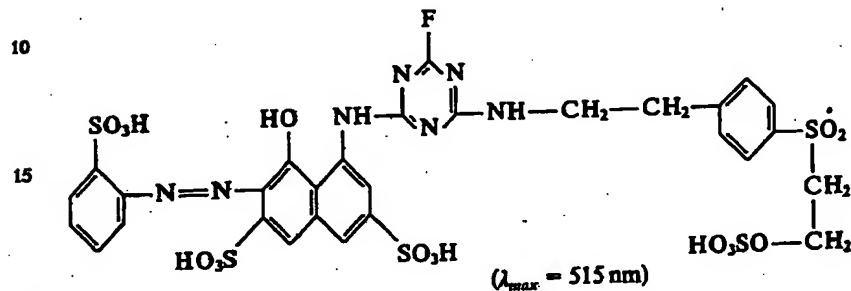
60

65

Bsp.	Kupplungskomponente H - K	Diaminobenzolsulfonsäure	H - Z' entspr. Amin (19)	Farbton
57	1,5-Disulfo-2-amino-naphthalin	3-Acetylamino-anilin	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	gelb
58	1,6-Disulfo-2-amino-naphthalin	3-Amino-phenylharnstoff	dito	goldgelb
59	dito	N-(3-Aminophenyl)-N'-methyl-harnstoff	dito	goldgelb
60	6,8-Disulfo-2-amino-naphthalin	3-Acetylamino-anilin	dito	goldgelb
61	dito	2-Sulfo-5-acetylamino-anilin	dito	goldgelb
62	3,6,8-Trisulfo-2-amino-naphthalin	3-Amino-phenylharnstoff	dito	goldgelb (416)
63	dit	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-2-sulfo-1-(β -aminoethyl)-benzol	goldgelb (408)
64	dito	dito	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol	goldgelb
65	dito	N-Phenyl-N'-(3-aminophenyl)-harnstoff	dito	goldgelb
66	dito	N-(3-Aminophenyl)-N'-methyl-harnstoff	dito	goldgelb
67	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	3-Acetylamino-anilin	dito	goldgelb
68	3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	dito	goldgelb
69	6-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-8-sulfo-2-amino-naphthalin	dito	dito	goldgelb
70	8-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-2-amino-naphthalin	dito	dito	goldgelb

Beispiel 71

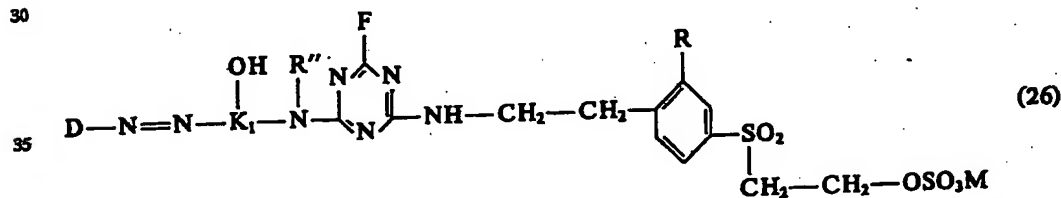
95 Teile Cyanurfluorid werden in bekannter Weise erst mit 160 Teilen 1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol und anschließend mit 155 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol zum Dikondensationsprodukt umgesetzt, daß sodann zur Lösung des Diazoniumsalzes von 87 Teilen 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure gegeben wird; die Kupplungsreaktion erfolgt bei einem pH-Wert zwischen 4 und 4,5. Der gebildete erfindungsgemäße Farbstoff wird mit Kaliumchlorid ausgefällt. Es wird das Alkalimetallsalz der Verbindung der Formel



erhalten, das Baumwolle in leuchtend roten, echten Tönen färbt. Von den Echtheiten können die Waschechtheiten und die Lichtechtheiten der mit Wasser oder einer Schweißlösung befeuchteten Färbungen hervorgehoben werden.

Beispiele 72 bis 111

Weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (26)



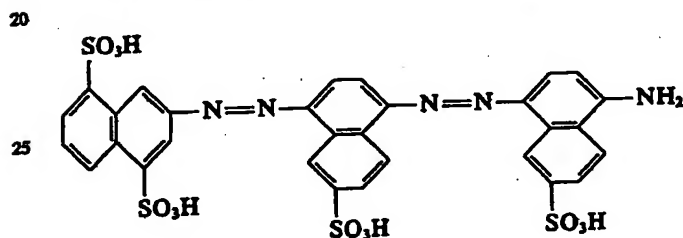
sind in den nachfolgenden Tabellenbeispielen mit Hilfe der in Formel (25) angegebenen Formelreste beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog dem Ausführungsbeispiel 71, unter Anwendung der Diazokomponente $D-NH_2$, der Aminonaphthol-sulfonsäure entsprechend einer Formel $H(OH)K_1-NHR''$ als naphtholischer Kupplungskomponente sowie Cyanurfluorid und dem entsprechenden Amin der allgemeinen Formel (19) herstellen. Diese neuen Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (1) besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

Bsp.	Rest D	Kupplungskomponente H(OH)K ₁ - NHR"	Subst. R	Farbton
72	4-Sulfo-1-naphthyl	1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol	Wasserstoff	rot
73	6-Sulfo-1-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot
74	1-Sulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot
75	5-Sulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot
76	6-Sulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot
77	4-Methoxy-2-sulfophenyl	dito	Wasserstoff	blaustichig rot
78	4-Phenoxy-2-sulfophenyl	dito	Wasserstoff	blaustichig rot
79	4-Methyl-2-sulfophenyl	dito	Wasserstoff	rot
80	4-Sulfo-phenyl	dito	Wasserstoff	rot (519)
81	3-Sulfo-phenyl	dito	Wasserstoff	rot
82	1,5-Disulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot (520)
83	4,8-Disulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	rot
84	2-Sulfo-phenyl	1-Amino-4,4-disulfo-8-naphthol	Wasserstoff	rot
85	2-Sulfo-phenyl	1-Amino-4-sulfo-8-naphthol	Wasserstoff	rotorange
86	4,6-Disulfo-phenyl	2-Amino-6-sulfo-8-naphthol	Wasserstoff	rotorange
87	4-Sulfo-phenyl	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Wasserstoff	orange
88	1,5-Disulfo-2-naphthyl	dito	Wasserstoff	orange
89	dito	2-Methylamino-7-sulfo-5-naphthol	Wasserstoff	orange
90	dito	dito	Sulfo	orange
91	4-Methoxy-2-sulfophenyl	3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	scharlach
92	6,8-Disulfo-2-naphthyl	dito	Sulfo	scharlach
93	4-Methoxy-3-sulfophenyl	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	scharlach (499)
94	dito	3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	scharlach
95	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol	Sulfo	scharlach (490)
96	3-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	Sulfo	rot
97	2-Sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-anilin	dito	Sulfo	rot
98	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-anilin	1-Amino-4,6-disulfo-8-naphthol	Sulfo	rot
99	dito	3-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	rotorange
100	6-Sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-2-naphthyl	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	rotorange
101	4-Carboxy-phenyl	1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol	Sulfo	rot (498)
102	2,4-Disulfo-phenyl	dito	Sulfo	rotorange
103	2,5-Disulfo-phenyl	dito	Sulfo	rotorange
104	2-Sulfo-phenyl	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Sulfo	rotorange
105	3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl	dito	Sulfo	rotorange
106	dito	dito	Wasserstoff	rotorang

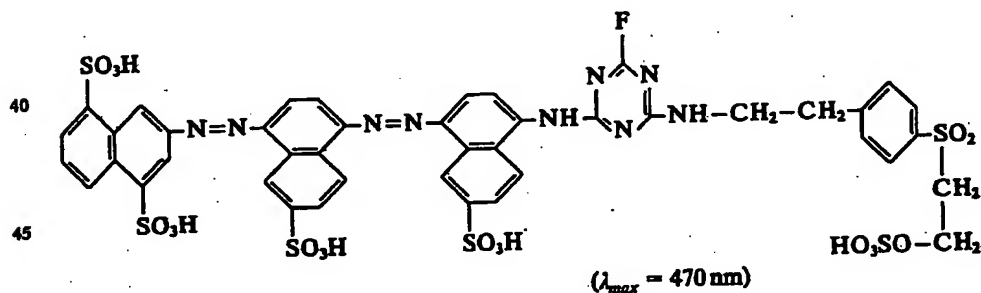
Bsp.	Rest D	Kupplungskomponente H(OH)K ₁ -NHR"	Subst. R	Farbton
5	107	4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl	1-(β -Aminoethyl)-4-methyl-3-carbamoyl-2-hydroxypyrid-6-on	Wasserstoff gelb
	108	dito	1-(β -Aminoethyl)-4-methyl-3-cyano-2-hydroxy-pyrid-6-on	Wasserstoff gelb
10	109	1-Sulfo-6-carboxy-2-naphthyl	1-Amino-3,6-disulfo-8-naphthol	Wasserstoff blautichig rot (545)
	110	2-Sulfo-phenyl	2-Amino-7-sulfo-5-naphthol	Wasserstoff rotorange
15	111	1,5-Disulfo-2-naphthyl	dito	Sulfo scharlach

Beispiel 112

Bei 0°C und einem pH-Wert von 4 bis 5 werden 47 Teile der bekannten Aminodisazoverbindung der Formel



in 300 Teilen Wasser mit 8 Teilen Cyanurfluorid umgesetzt. Das entstandene Produkt wird anschließend mit 21 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol bei einer Temperatur von 20°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 6 umgesetzt. Nach vier Stunden ist die Reaktion beendet. Der entstandene erfindungsgemäße Farbstoff wird mit Kaliumchlorid ausgefällt. Man erhält das elektrolythaltige Farbstoffpulver des Alkalimetall-salzes der Disazoverbindung



die Baumwolle in echten rötlich-braunen Tönen färbt.

Beispiele 113 bis 117

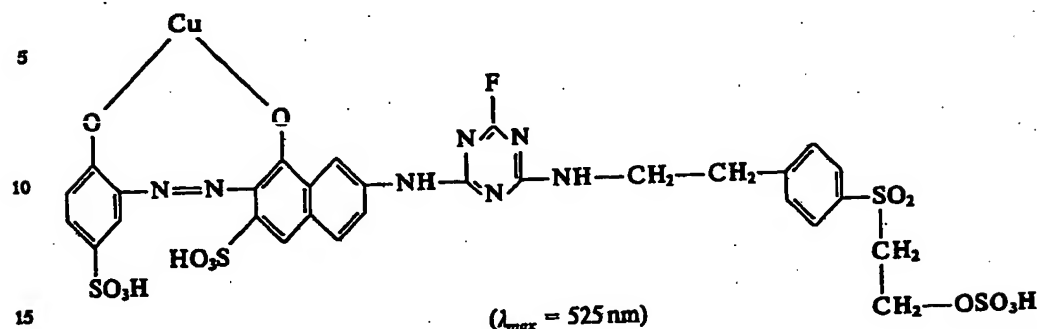
In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel D⁵-Z³ beschrieben, die in erfindungsgemäßer Weise so analog dem Ausführungsbeispiel 112, durch Umsetzung des in dem jeweiligen Tabellenbeispiel aus dem formelmäßig angegebenen Rest D⁴ ersichtlichen Ausgangs-Aminodisazo-Farbstoffes entsprechend der allgemeinen Formel D⁵-NH₂ mit Cyanurfluorid und 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol als der Aminoverbindung der Formel hergestellt werden können. Sie besitzen ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und färben insbesondere Cellulosefasermaterialien in den für das jeweilige Tabellenbeispiel angegebenen kräftigen echten Farbtönen.

Bsp.	Rest D ⁵ -	Farbton	
113		braun	5 10
114		rotbraun	15 20
115		orangebraun (453)	25 30
116		orangebraun	35 40
117		rotbraun	45 50

Beispiel 118

Zu einer Lösung des Natriumsalzes von 18,9 Teilen 2-Aminophenol-4-sulfonsäure in 70 Teilen Wasser und 90 Teilen Eis gibt man 7,4 Teile 96%ige Schwefelsäure und diazotiert mit 14 Teilen einer wäßrigen 40%igen Natriumnitritlösung bei 0 bis 10°C unter einstündigem Rühren. Überschüssiges Nitrit wird mittels Amidosulfonsäure zerstört. Es wird eine Lösung von 27,5 Teilen des Natriumsalzes von 1-Naphthol-7-amino-3-sulfonsäure in 200 Teilen Wasser hinzugegeben und die Kupplungsreaktion bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 5 gehalten. Anschließend werden 25 Teile Kupfer(II)-sulfatpentahydrat zugesetzt, und es wird noch 1 Stunde bei einem pH-Wert zwischen 5 und 6 und bei etwa 20°C weitergerührt. Der Reaktionsansatz wird mit etwas Kieselgur versetzt und filtriert und das Filtrat unter gutem Rühren bei 0°C langsam mit 13,6 Teilen 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin (Cyanurfluorid) versetzt, wobei man mittels einer wäßrigen 2n-Natriumcarbonat-Lösung den pH-Wert zwischen 4 und 4,5 hält. Anschließend wird der Reaktionsansatz bei etwa 20°C und unter Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 5 und 6 eine Suspension von 33 Teilen 4-(β -Sulfatoethylsulfonyl)-1-(β -aminoethyl)-benzol hinzugegeben. Man rührt den Ansatz noch 4 Stunden bei 20°C weiter, filtriert ihn sodann nach Zugabe von etwas Kieselgur und Einstellung eines pH-Wertes von 5 und dampft das Filtrat ein und isoliert den Farbstoff durch Aussalzen mittels eines Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid.

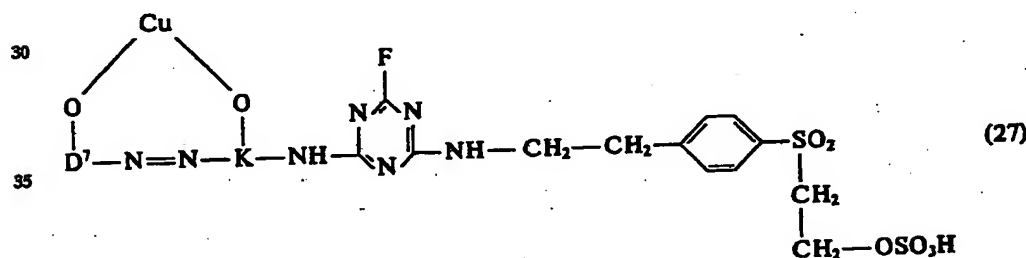
Man erhält das Alkalimetallsalz des Kupferkomplex-Monoazofarbstoffes der Formel



als elektrolytsalzhaltiges Pulver. Der erfindungsgemäße Farbstoff liefert nach den in der Technik für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden, wie beispielsweise nach bekannten Auszieh- und Klotzverfahren auf Wolle oder synthetischen Polyamidfasern und insbesondere auf Cellulosefasern rotviolette Färbungen von hoher Farbstärke, gutem Farbaufbau und guten Echtheiten, von denen insbesondere die guten Waschechtheiten, die gute Lichtechtheit und die guten Schweißechtheiten hervorzuheben sind.

Beispiele 119 bis 132

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe entsprechend einer allgemeinen Formel (27)

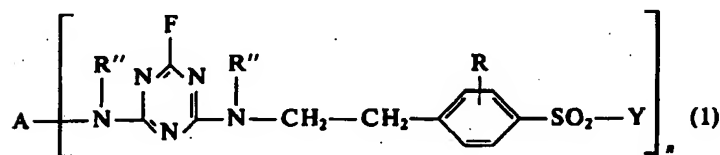


mittels ihrer Komponenten beschrieben. Sie lassen sich in erfindungsgemäßer Weise, beispielsweise analog den Angaben des Ausführungsbeispiels 119, durch Umsetzung der aus der Formel ersichtlichen Komponenten, wie der phenolischen oder naphtholischen Diazokomponente entsprechend der allgemeinen Formel HO—D'—NH_2 der aminogruppenhaltigen Kupplungskomponente H—K(OH)—NH_2 , Cyanurfluorid und 4-(β -Sulfatoethylsulfonol)-1-(β -aminoethyl)-benzol herstellen und liefern auf den in der Beschreibung genannten Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, nach den üblichen Färbungsverfahren für faserreaktive Farbstoffe kräftige und echte Färbungen in dem in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Farbton.

Bsp.	Diazokomponente HO-D'-NH ₂	Kupplungskomponente H-K(OH)-NH ₂	Farbton	
119	4-(β-Sulfatoethylsulf nyl)-2-aminophenol	3-Sulfo-6-amino-1-naphthol	violett	5
120	5-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-4-methoxy-2-aminophenol	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	blau	
121	5-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-2-amino-phenol	4,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	violett	
122	5-Sulfo-2-aminophenol	dito	violett	10
123	4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-2-aminophenol	3-Sulfo-7-amino-1-naphthol	violett	
124	5-Sulfo-4-methoxy-2-aminophenol	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	blau	
125	8-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-2-amino-1-naphthol	dito	blau	15
126	6,8-Disulfo-2-amino-1-naphthol	dito	blau	
127	4-Sulfo-2-aminophenol	3-Sulfo-6-amino-1-naphthol	violett	
128	dito	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	violett	20
129	dito	1-(2'-Sulfo-4'-aminophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon	rotstichig braun	
130	dito	1-(2'-Sulfo-4'-aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon.	rotstichig braun	25
131	4,6-Disulfo-2-aminophenol	dito	rotstichig braun	
132	5-Sulfo-2-aminophenol	3,6-Disulfo-1-amino-8-naphthol	violett	30

Patentansprüche

1. Eine Verbindung, die der allgemeinen Formel (1)



entspricht, in welcher bedeutet:

A ist ein Rest eines Farbstoffes, bevorzugt eines wasserlöslichen sulfogruppenhaltigen Farbstoffes und bevorzugt aus der Azoreihe;

n ist die Zahl 1 oder 2;

R'' ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen;

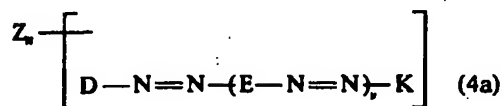
R ist ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;

Y ist die Vinylgruppe oder eine β-Sulfatoethylgruppe.

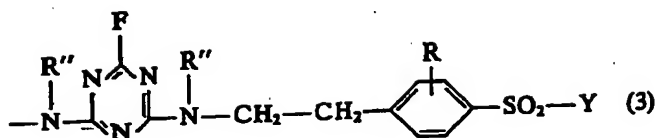
2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A der Rest eines sulfogruppenhaltigen Mono- oder Disazofarbstoffes ist.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß beide R'' für Wasserstoff und Y für β-Sulfatoethyl steht.

4. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (4a) oder (4b)

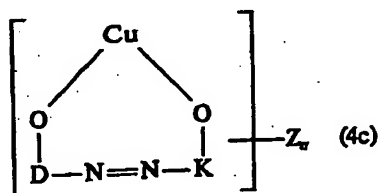


in welcher D für den Rest einer Diazokomponente steht, E den bivalenten Rest einer kupplungsfähigen und diazotierbaren Verbindung und K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, r für die Zahl Null oder 1 steht, n die Zahl 1 oder 2 ist sowie Z einen Rest der allgemeinen Formel (3)



bedeutet, in welcher R'', R und Y die in Anspruch 1 oder 3 genannten Bedeutungen haben, wobei der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von $n = 2$ jeweils an D und K bzw. an beide D gebunden ist und M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall steht.

5. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel (4c)



in welcher D für den Rest einer Diazokomponente steht, K den Rest einer Kupplungskomponente bedeutet, Z einen in Anspruch 4 genannten und definierten Rest der allgemeinen Formel (3) bedeutet, n die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1, ist und der Rest Z an den Rest D oder den Rest K oder im Falle von $n = 2$ jeweils an D und K gebunden ist.

6. Verbindung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht und Z an K gebunden ist und D einen Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, in welchen

R¹ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $\text{---SO}_2\text{---Y}$ mit Y der in Anspruch 4 genannten Bedeutung ist,

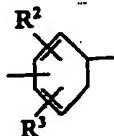
R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist,

p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet.

7. Verbindung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht und Z an D gebunden ist und D einen Phenylrest der allgemeinen Formel

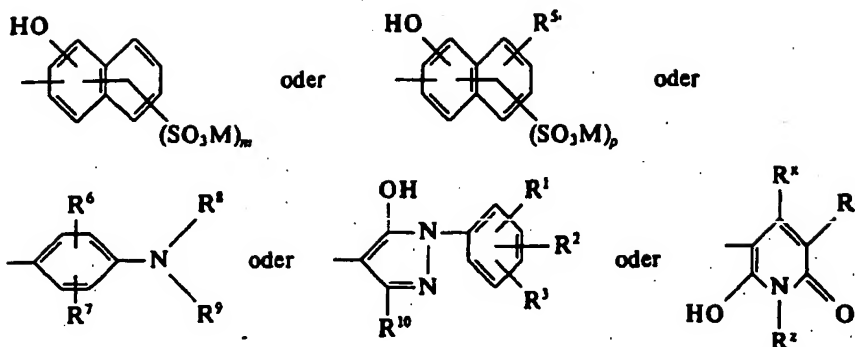


bedeutet, in welchen

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl ist und

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, Alkoxy-carbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro, Sulfamoyl, N-(C₁---C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy ist.

8. Verbindung nach Anspruch 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht, Z an D gebunden ist und K einen Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, in welchen

R^1, R^2, R^3, p und M die in Anspruch 4 genannten Bedeutungen haben,

R^5 Alkylureido mit Alkylgruppen von 1 bis 6 C-Atomen, Phenylureido, im Phenylrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Phenylureido, Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen, Cyclohexanoylamino, Benzoylamino oder im Benzolrest durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Sulfo und/oder Carboxy substituiertes Benzoylamino bedeutet,

R^6 Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Brom, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen ist,

R^7 Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Alkanoylamino von 2 bis 7 C-Atomen oder eine Ureido- oder Phenylureidogruppe ist,

R^8 Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

R^9 für Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, das durch Hydroxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Sulfato, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, steht oder Benzyl oder Phenyl oder durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und/oder Sulfo substituiertes Phenyl ist,

R^{10} für Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Cyano, Carboxy, Carbalkoxy von 2 bis 5 C-Atomen, Carbonamido oder Phenyl steht,

R^x Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist oder durch Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen oder Cyano substituiertes Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen ist,

R^y Wasserstoff, Sulfo, Sulfoalkyl mit einem Alkylrest von 1 bis 4 C-Atomen, Cyano oder Carbamoyl ist,

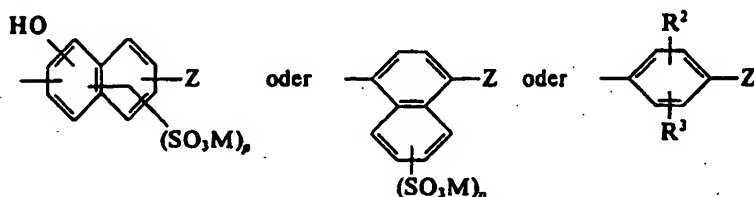
R^z Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 6 C-Atomen, bevorzugt von 1 bis 4 C-Atomen, ist, das durch Phenyl, Sulfo oder Sulfophenyl substituiert sein kann,

m für die Zahl Null, 1, 2 oder 3 steht,

p die Zahl Null, 1 oder 2 bedeutet und

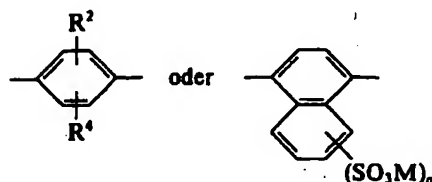
M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall ist.

9. Verbindung nach Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß n für die Zahl 1 steht, der Rest Z an K gebunden ist und die Gruppe $-K-Z$ einen Rest der Formel



bedeutet, in welchen R^2 gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy oder Sulfo, R^3 gleich Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy, Sulfo oder Acetylamino, p die Zahl Null, 1 oder 2 und M gleich Wasserstoff oder ein Alkalimetall ist sowie Z die in Anspruch 4 genannte Bedeutung besitzt.

10. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß v für die Zahl 1 steht und E einen Rest der Formel

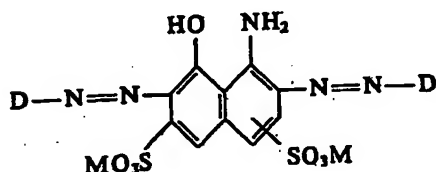


bedeutet, in welcher
 R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo,
 Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder
 Trifluormethyl ist und

R^4 Wasserstoff, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Alkanoylamino von 2 bis
 5 C-Atomen, Benzoylamino, Ureido, Phenylureido, Alkylureido mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Phenyl-
 sulfonyl oder Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen ist,

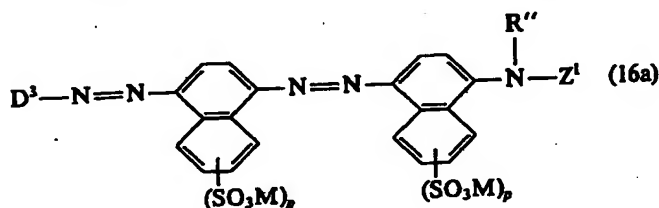
p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und
 M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall bedeutet.

11. Verbindung nach Anspruch 1 entsprechend der allgemeinen Formel

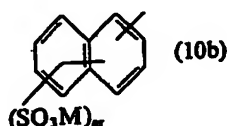
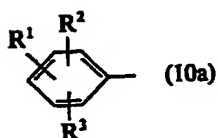


in welche beide D zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben und jedes den
 Rest einer Diazokomponente und bevorzugt eine der Bedeutungen von mindestens einem der Ansprüche 6
 und 7 besitzt und von denen mindestens eine eine faserreaktive Gruppe der in Anspruch 4 genannten und
 definierten allgemeinen Formel (3) gebunden enthält und M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall
 bedeutet.

12. Verbindung nach Anspruch 1 oder 3 der allgemeinen Formel (16a)



in welcher
 D^3 einen Rest der allgemeinen Formel (10a) oder (10b)



ist, in welchen
 R^1 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-SO_2-Y$ mit Y der

in Anspruch 1 oder 3 genannten Bedeutung ist,

R^2 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoyl von 2 bis 5 C-Atomen, Cyan, Carboxy, Sulfo,
 Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom oder
 Trifluormethyl ist,

R^3 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Carboxy, Sulfo, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen,
 Alkoxycarbonyl von 2 bis 5 C-Atomen, Carbamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-carbamoyl, Fluor, Chlor, Nitro,
 Sulfamoyl, N-(C₁-C₄-Alkyl)-sulfamoyl, Alkylsulfonyl von 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder Phenoxy

ist,

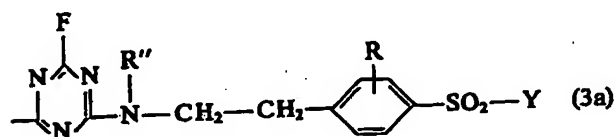
m die Zahl Null, 1, 2 oder 3 bedeutet und

M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall ist,

R'' die in Anspruch 1 oder 3 genannte Bedeutung besitzt,

p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und

Z'' einen Rest der allgemeinen Formel (3a)

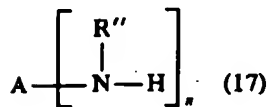


mit R'', R und Y der in Anspruch 1 oder 3 angegebenen Bedeutung darstellt.

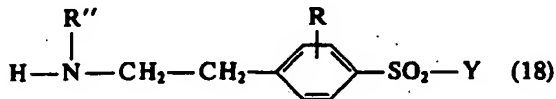
13. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Y für die β -Sulfatoethyl-Gruppe steht.

14. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß R für ein Wasserstoffatom steht.

15. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man die für wasserlösliche Farbstoffe üblichen Vorprodukte, von denen mindestens eines eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) enthält, miteinander in üblicher Verfahrensweise zum entsprechenden Farbstoff umsetzt, oder indem man Cyanurfluorid in beliebiger Folge mit einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (17)



in welcher A, R'' und n die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, und einer Aminoverbindung der allgemeinen Formel (18)



in welcher R'', R und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, analog bekannten Verfahrenswegen solcher Kondensationsreaktionen von Cyanurfluorid mit Aminoverbindungen umgesetzt.

16. Verwendung einer Verbindung entsprechend der Formel (1) von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.

17. Verfahren zum Kolorieren (Färben, einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt oder in das Material einbringt und den Farbstoff auf oder in dem Material mittels Wärme oder mit Hilfe eines alkalisch wirkenden Mittels oder mittels Wärme und mit Hilfe eines alkalischen Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) von mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 verwendet.

- Leerseite -